

PCT

世界
国

特許協力条約に基



WO 9604687A1

(51) 国際特許分類6 H01L 33/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/04687 (43) 国際公開日 1996年2月15日 (15.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01539 (22) 国際出願日 1995年8月3日 (03.08.95) (30) 優先権データ 特願平6/184943 1994年8月5日 (05.08.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ヘキストジャパン株式会社 (HOECHST JAPAN LIMITED)[JP/JP] 〒107 東京都港区赤坂8丁目10番16号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) ユウ ヌ(YU Nu)[CN/JP] カン ウェンビン(KANG Wen-Bing)[CN/JP] 常田明彦(TOKIDA, Akihiko)[JP/JP] 〒350-11 埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストインダストリー株式会社 先端材料技術研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 湯浅恭三, 外(YUASA, Kyoze et al.) 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 湯浅法律特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許(DE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE USING P-N JUNCTION		
(54) 発明の名称 PN接合を用いた有機発光ダイオード <div data-bbox="487 1281 1266 1554"><p>a ... emission</p><p>発光</p></div>		
(57) Abstract <p>An organic light emitting diode which has a three-layer structure of an anode, an organic P-N junction, and a cathode. The P-N junction emits light when an electric field is impressed between the anode and the cathode and an electric current is made to flow. The P-N junction is composed of a P-type organic fluorescent semiconductor thin film and N-type organic fluorescent semiconductor thin film. One side of the P-type thin film is in contact with the anode, and the other in contact with the N-type thin film. One side of the N-type thin film is in contact with the cathode, and the other in contact with the P-type thin film. This high-luminance and high-efficiency organic light emitting diode meets Inequalities 1 to 3: Inequality 1: $X1 \leq X2$, Inequality 2: $IP1 \leq IP2$, Inequality 3: $-0.2 \text{ eV} \leq (IP2-IP1)-(X2-X1) \leq 0.2 \text{ eV}$, where $X1$, $X2$, $IP1$, and $IP2$ are the absolute values of the electron affinities and the ionization potentials of the N- and P-type organic fluorescent semiconductors, respectively.</p>		

(57) 要約

陽極、有機PN接合および陰極の順に積層され、陽極と陰極との間に電場をかけて電流を流すことにより、有機PN接合が発光する有機発光ダイオードであって、前記有機PN接合は、有機P型蛍光性半導体薄膜および有機N型蛍光性半導体薄膜からなり、前記有機P型蛍光性半導体薄膜の一方の表面は陽極と、他方の表面は有機N型蛍光性半導体薄膜とそれぞれ接しており、前記有機N型蛍光性半導体薄膜の一方の表面は陰極と、他方の表面は有機P型蛍光性半導体薄膜とそれぞれ接しており、前記有機P型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値をX1、前記有機N型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値をX2、前記有機P型蛍光性半導体のイオン化ポテンシャルの絶対値をIP1、前記有機N型蛍光性半導体のイオン化ポテンシャルの絶対値をIP2としたときに、下記の式1～式3に記載された条件をすべて満足することを特徴とする高輝度ならびに高効率な有機発光ダイオード。

$$\text{式1: } X1 \leq X2$$

$$\text{式2: } IP1 \leq IP2$$

$$\text{式3: } -0.2 \text{ eV} \leq (IP2 - IP1) - (X2 - X1) \leq 0.2 \text{ eV}$$

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RS	セルビア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チュニジア
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	コンゴ	KE	ケニア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	KR	韓国	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボワール	LI	リヒテンシュタイン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国			NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ			PL	ポーランド		

明 細 書

PN接合を用いた有機発光ダイオード

技術分野

本発明は、印加された電場における電流の注入によって発光する発光物質の
5 レクトロルミネッセンスを利用して、発光性層構造を備えた発光素子に関し、特
に発光性層構造が有機半導体からなるPN接合を発光領域として構成される有機
発光ダイオードに関する。

背景技術

エレクトロルミネッセンス素子（以下「EL素子」と略す）は、電場を印加し
10 て物質、主に半導体、から発光させるものである。発光ダイオードは、GaAs
またはGaPのような周期表第III-V族元素の化合物の無機半導体に基づくEL
素子のよく知られた一例である。これらの素子は、可視光領域の長波長側では効
率的であって日常のエレクトロニクスにおいて広く利用されているものの、それ
らはサイズに限界があり、大面積のディスプレイへ容易にかつ経済的に利用する
15 には至っていない。ZnS、CaSおよびSrSのような周期表第II-IV族元素
化合物の半導体が発光中心体としてMn、または、希土類元素（例えば、Eu、
Ce、Tbまたは、Sm）をドーピングすることにより無機材料から製造される薄膜
タイプのEL素子が、大面積にわたって作成可能な代替構造としてよく知られて
いる。しかし、これらの無機半導体を用いるEL素子の駆動には、交流電源およ
20 び高電圧が必要なためコスト的には高く、また、全カラーを得るのが困難である。

これらの問題を解決するために、近年、有機薄膜を用いたEL素子が広く研究
されている。たとえば、次のような文献に発表された有機蛍光色素の蒸着膜を用
いる有機EL素子があげられる。

- (1) S. Hayashi et al., J. Appl. Phys. 25, L773(1986)
- 25 (2) C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)

現在、青色から赤色までの有機EL素子が開発されている。有機エレクトロル
ミネッセンス素子に関する詳細な説明は、例えば以下のような文献に記載されて

いる。

(1) 「有機EL素子開発戦略」、次世代表示デバイス研究会編集、サインエンスフォーラム社 (1992年刊)

(2) 「Electroluminescent Materials, Devices, and Large-Screen Displays」
5、SPIE Proceedings Vol. 1910(1993), E.M. Conwell and M. R. Miller

さらに、近年、発光に対する良好な熱安定性を有するポリ(p-フェニレンビニレン)のような有機ポリマーが、スピンコート技術によりEL素子における有機材料として利用されている。このようなポリ(p-フェニレンビニレン)を使用するEL素子は、例えば、次の文献に記載されている。

10 (1) J. H. Burroughes, et al., Nature, 347, 539 (1990)

(2) D. Braun, et al., Appl. Phys. Lett., 58, 1982 (1991)

これらの有機EL素子は、電流注入により、注入された正孔と電子との再結合により、生じた励起子が放射失活する過程で光を出すものである。現在公知のすべての有機EL素子は、つぎのような3種の典型的な2層もしくは多層素子構造
15 をもつものである。すなわち、1) 図1に示すように、金属陰極1と透明基板5の上にある透明陽極4との間に配された有機発光層2および正孔輸送層3を含む2層構造を有する有機EL素子であって、正孔輸送層からの正孔を発光層に注入してそこで正孔と電子の結合が起こり発光するもの、2) 電子輸送層2および有機発光層3を含む図1に示すような2層構造を有する有機EL素子であって、電
20 子輸送層からの電子を発光層に注入してそこで正孔と電子の結合が起こり発光するもの、および、3) 図2に示すように、金属陰極1と透明基板5の上にある透明陽極4との間に配された電子輸送層6、有機発光層2および正孔輸送層3を含む3層構造を有する有機EL素子であって、電子輸送層からの電子と正孔輸送層からの正孔の双方を発光層に注入してそこで正孔と電子の結合が起こり発光する
25 もの、の3種である。

しかしながら、従来のような2層または多層の有機物薄膜を用いる有機EL素子においては、発光するのは一層のみで、電子輸送または正孔輸送に関する他の層は発光しない。しかも、従来の有機EL素子は発光効率および素子寿命の点で

未解決の技術的問題を依然として有している。本発明者らは、ユニークでかつ優れた特性を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を行った結果、P型有機蛍光性半導体およびN型有機蛍光性半導体材料のイオン化ポテンシャル、電子エネルギーバンドギャップ、フェルミ準位および移動度、並びにこれらの有機薄膜の
5 厚みを考慮することにより、有機PN接合を適切に作成することができること、さらにはこの有機PN接合を用いて有機発光ダイオードが得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成した。

発明の開示

本発明は、高輝度ならびに高発光効率を有する有機発光ダイオードを提供する
10 ことを目的とする。

有機化合物の薄膜は一種の半導体であり、有機薄膜が積層された有機EL素子においては、接合界面の電気特性は、有機EL素子自体の特性を決定するものである。このために、各接合界面において各有機薄膜層のイオン化ポテンシャル、電子エネルギーバンドギャップ、フェルミ準位および移動度のそれぞれの準位お
15 よび陽極と陰極の仕事関数との関係は非常に重要である。本発明はこれらの関係を考慮し、半導体モデルを用いることにより、高効率な有機EL素子構造を提供するに至った。

有機PN接合は、エネルギーバンドギャップの違った2種の隣接した有機蛍光性半導体薄膜を積層することにより構築される。熱平衡時には、2種の材
20 料におけるフェルミ準位は全体として一定である。熱平衡は自由電子キャリアが接合面を通して拡散することにより達成され、その結果、接合内に内部電場が形成される。この内部電場により、真空準位の移動およびバンド端の曲がりが生じる。P型半導体材料とN型半導体材料の伝導帯の間で生じた内部電場は、N型材料領域からこぼれる電子のP型材料領域への移動を防ぐ電位バリアとして働く。
25 また、同様に、価電子帯の間で生じた内部電場は、P型材料領域からの正孔のN型材料への移動を防ぐ別の電位バリアとして働く。PN接合に順方向にバイアス電場をかけた場合、電子は陰極よりN型材料に、正孔は陽極よりP型材料に注入される。この様に注入された電子と正孔はPN接合の界面に蓄積される。バイア

ス電圧が一定の閾値を越えたときに、電子は電位バリアを越えてPN接合のP型領域に入り、正孔と再結合して分子励起子をもたらす。一重項の分子励起子は蛍光を発し、それによってP型蛍光性材料の電子エネルギーバンドギャップにより決定される中心波長を有する光を発する。また、バイアス電圧が別の閾値を越えたときに、正孔は電位バリアを越えてN型材料の領域に入り、電子と再結合して同様に分子励起子をもたらす。一重項の分子励起子は蛍光を発し、それによってN型蛍光性材料の電子エネルギーバンドギャップにより決定される中心波長を有する光を発する。一方、大きなバンドギャップを有する蛍光性材料から生じた光によって小さなバンドギャップを有する蛍光性材料が励起されると、フォトルミネッセンスが発生する。これらの発光はすべて集積され、PN接合から発光する光を形成する。この光の発光スペクトル分布は、各発光部分からのスペクトルをコンボリューション (convolution) 処理するが、これら発光部分の割合はPN接合内の正孔と電子の注入のバランスによって決定される。

本発明の有機P型蛍光性材料および有機N型蛍光性材料としては、それぞれバンドギャップが1 eVから3.5 eVのものを用いることが好ましい。

本発明では、有機P型蛍光性材料と有機N型蛍光性材料のそれぞれのイオン化ポテンシャルIP1、IP2の絶対値とそれぞれの電子親和力の絶対値X1、X2について検討した結果、式1～式3の関係を満足する有機P型蛍光材料と有機N型蛍光材料を用いて、PN接合を作製し、順方向にバイアス電圧をかけた場合、電子と正孔がP型材料領域とN型材料領域の両方で、同時に再結合し、よって、P型蛍光材料とN型蛍光材料の両方からの発光が得られることを見いだした。

$$\text{式1: } X1 \leq X2$$

$$\text{式2: } IP1 \leq IP2$$

$$\text{式3: } -0.2 \text{ eV} \leq (IP2 - IP1) - (X2 - X1) \leq 0.2 \text{ eV}$$

式中、X1は有機P型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値、X2は有機N型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値、IP1は有機P型蛍光性半導体のイオン化ポテンシャル、そしてIP2は有機N型蛍光性半導体のイオン化ポテンシャルをそれぞれ意味する。

このように、隣接した材料のバンドギャップエネルギーの相対差が小さくなると、有機PN接合は、電子と正孔の注入効率が高くなる。その結果、接合界面を通じての電荷注入の抵抗が低くなることにより印加電圧を低くすることができる。したがって、低い駆動電圧で高い発光効率を得ることができる。さらに、接合界面の抵抗が減少することによりEL素子の駆動時に生じるジュール熱が少なくなる。その結果、加熱による素子の劣化を防止することができ、素子の寿命を長くする。隣接した材料のバンドギャップエネルギーの相対差が0である場合、すなわち、P型蛍光性半導体とN型蛍光性半導体の双方が同じバンドギャップエネルギーを有する同じ有機蛍光性材料から作られている場合、有機PN接合は有機ホモPN接合となり、その有機EL素子からはより高い効率を期待することができる。本発明はこのようにして完成に至った。

図面の簡単な説明

図1は、金属陰極と透明基板の上にある透明陽極との間に、発光層を含む積層構造の有機EL素子の1例を示す断面図である。

図2は、金属陰極と透明基板の上にある透明陽極との間に、発光層を含む積層構造の有機EL素子の別の1例を示す断面図である。

図3は、本発明の1実施例を示す有機発光ダイオードの断面図である。

図4は、実施例1で得られた素子の電流-電圧曲線、発光輝度-電流曲線および発光スペクトルを表すグラフである。

図5は、実施例1、比較例1および比較例2で得られた各素子の発光スペクトルを表すグラフである。

図6は、実施例2で得られた素子の電流-電圧曲線、発光輝度-電流曲線および発光スペクトルを表すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を例を用いて詳しく説明する。

本発明の有機発光ダイオードで使用する陽極材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよく、たとえば、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、イリジウムやこれらの合金、あるいは、酸化錫、ITO、ヨウ化銅が好ましい。ま

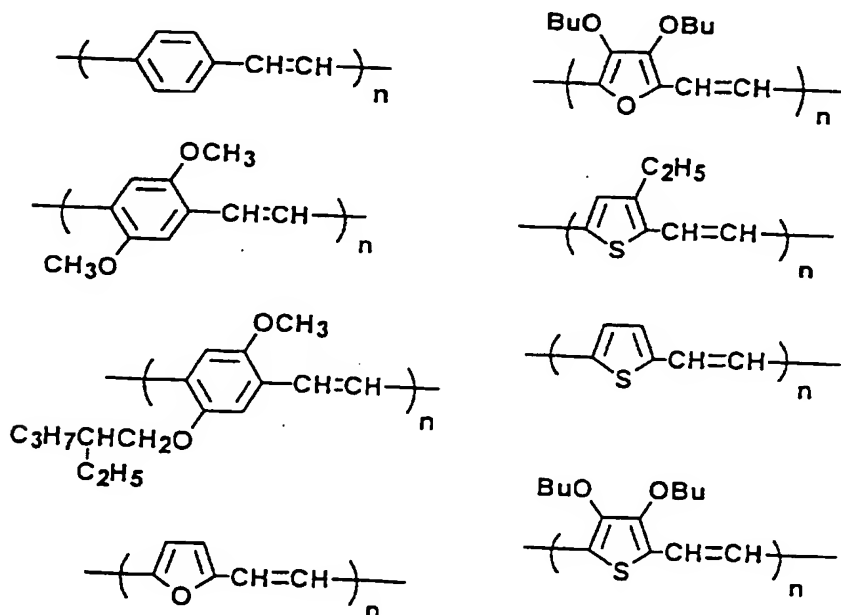
た、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリアニリン等の導電性ポリマーも使用することが出来る。これらは単独で、あるいはITO上にポリアニリンを製膜したもののように二種以上を積層して用いることができる。

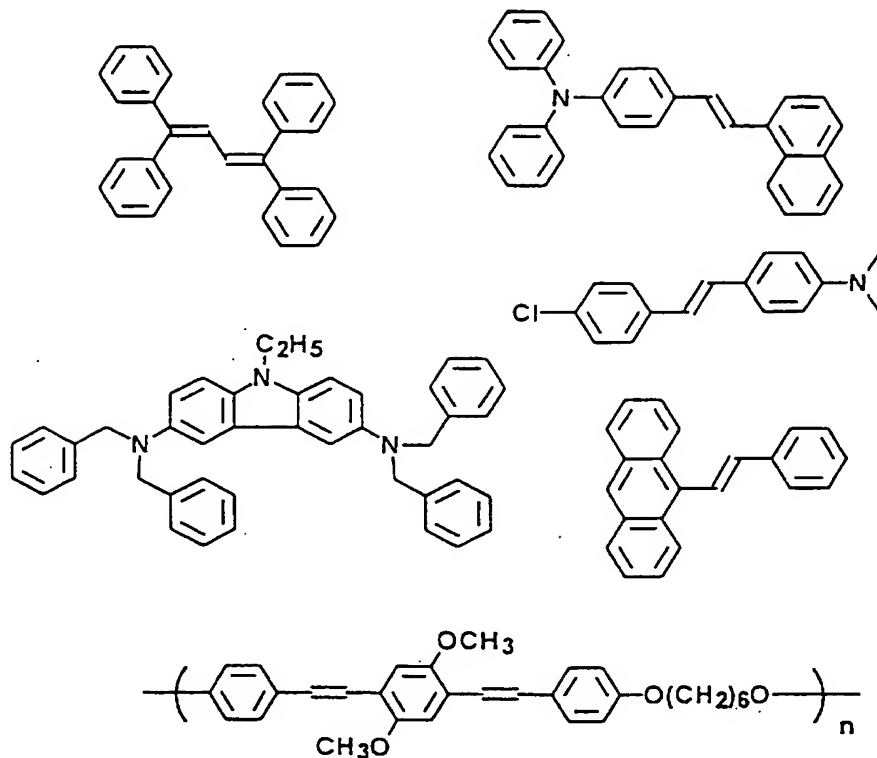
- 5 一方、陰極材料としては、仕事関数が小さな、銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、インジウム、クロム、リチウムあるいはこれらの合金が用いられる。

また、陽極及び陰極として用いる材料の内、少なくとも一方は、素子の発光波長領域において50%より多くの光を透過するものであることが好ましい。

- 10 本発明で使用する有機P型蛍光性半導体材料は、上記式1～式3の有機N型蛍光材料のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力との関係を満たす材料で良く、蛍光色素、蛍光色素を高分子材料に分散したもの、または、蛍光性高分子材料を用いることが可能である。以下に本発明で用いられる有機P型蛍光材料の例を示す。

15

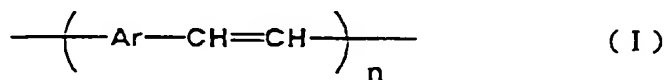




実施例 3 の化合物

(式中、nは2以上の整数である。)

この様なP型蛍光材料としては、下記式Iに示される、スピンコートなどの方法により容易に薄膜を形成することができ、さらに熱的に安定なポリアリーレンビニレンポリマーがより好ましい。



式中、Arは置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基または置換もしくは

未置換の2価のヘテロ環基であり、これらの芳香族炭化水素基およびヘテロ環基は縮合環であっても良く、 n は2以上の整数である。 n は2以上の整数であれば特に制限されないが、5～30000が好ましく、さらに好ましくは10～10000である。

- 5 以下にポリフェニレンビニレン (PPV) を用いて有機P型ポリフェニレンビニレン蛍光性薄膜を製造する場合について説明する。

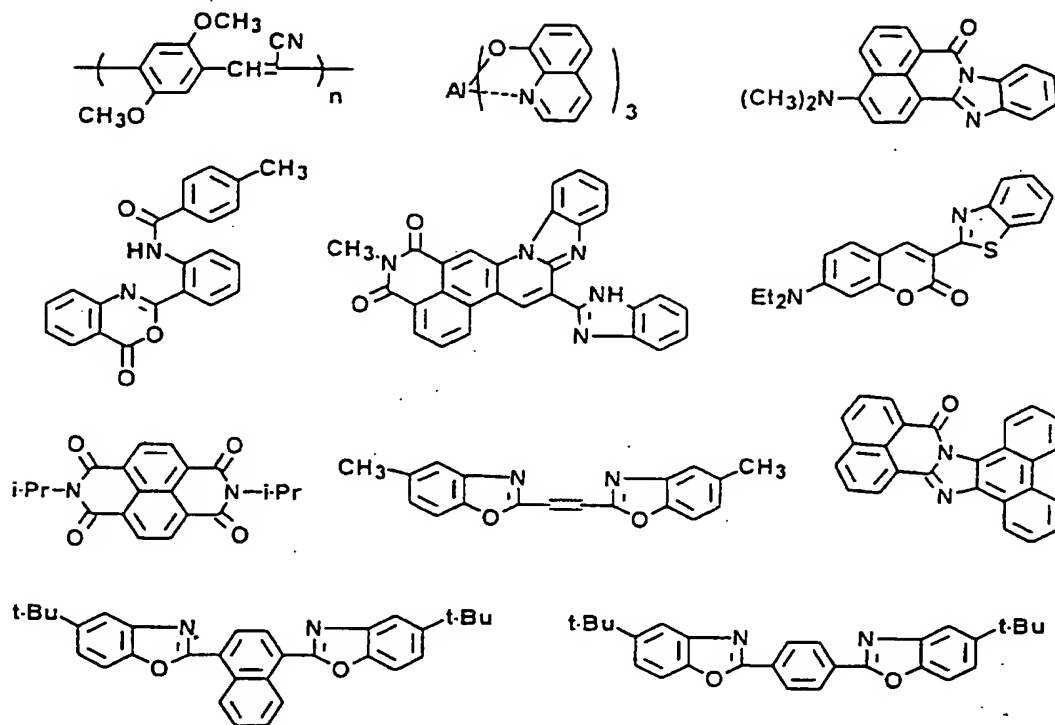
好ましくは40～160mg/ml、より好ましくは70～90mg/mlのPPV前駆体溶液を、好ましくは1000～3000rpm、より好ましくは1800～2200rpmで、かつ好ましくは30～200秒間、より好ましくは

10 80～120秒間という条件下、よく洗浄したITO基板上にスピコートし、次いで 10^{-4} ～ 10^{-6} の真空下、好ましくは200～350℃、より好ましくは260～300℃の温度で、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは2～6時間加熱処理を施し、ポリフェニレンビニレンの薄膜を形成することにより、PPV前駆体溶液から有機P型ポリフェニレンビニレン蛍光性薄膜を製造する。

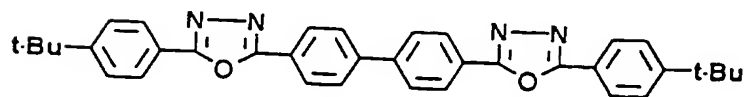
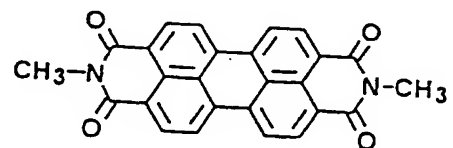
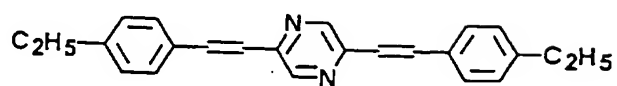
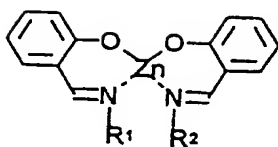
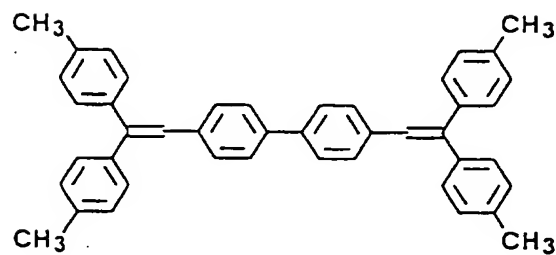
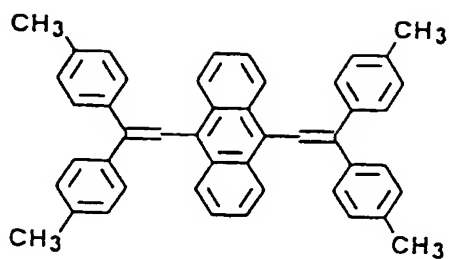
- 15 このような条件で製造することにより、高輝度で、高効率な薄膜が得られる。

また、本発明で使用される有機N型蛍光性半導体材料は、式1～式3の有機P型蛍光材料のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力との関係を満たす材料で良く、蛍光色素、蛍光色素を高分子材料に分散したもの、または、蛍光性高分子材料を用いることが可能である。以下に本発明で用いられる有機N型蛍光材料の例

- 20 を示す。



(式中、 n は2以上の整数である。)



本発明の有機発光ダイオードで用いられる陽極、陰極、および有機PN接合を形成する有機P型およびN型蛍光性半導体の薄膜は、周知の方法、例えば、真空蒸着、スピンコート、スパッタリング、または、ゾルーゲルなどの方法により作成することができる。有機蛍光性半導体薄膜の厚みは、それぞれ500nm以下
5 が好ましく、より好ましくは、10nmから200nmまでである。したがって、有機PN接合としての厚みは1000nm以下であれば良く、好ましくは1nmから500nmまでであり、より好ましくは20nmから400nmまでである。

また、この様な有機発光ダイオードを支持体の上に作製することも可能であり、支持体に用いられる材料は特に限定しないが、ガラス、石英、プラスチックまた
10 は、金属シートのような、一般に有機EL素子の支持体材料として使用される材料を用いることができる。

本発明の一例として、図3のような有機発光ダイオードがあげられる。図中、透明ガラス基板1の上に成膜されたITOが陽極2aとして使用される。この様なITO電極の抵抗は数100Ω/□以下のものが好まれる。図中、2bは陰極
15 で、仕事関数の低いもの、たとえば、銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、インジウム、クロム、リチウムあるいはこれらの合金が用いられる。ここでは、アルミニウムあるいはマグネシウムとアルミニウムの合金を用いた。陽極2aと陰極2bとの間に挟まれる有機PN接合は、P型有機蛍光性材料の薄膜3およびN型有機蛍光性材料の薄膜4の積層されたものにより構築される。
20 ここで用いられるP型有機蛍光性材料薄膜3は、蛍光性高分子材料として良く知られているポリアリーレンビニレンポリマーが好ましく利用される。

本発明で用いられるポリアリーレンビニレンポリマーは周知の方法により合成することができる。例えば、

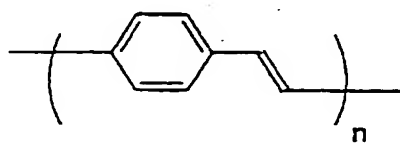
- (1) R.A. Wessling and R.G. Zimmerman, 米国特許US 3 7 0 6 6 7 7
- 25 (2) I. Murase et al, Synth. Met., 17, 639(1987)
- (3) S. Antoun et al, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 24, 504(1986)
- (4) I. Murase et al, Polym. Commun., 1205(1989)
- (5) 特開平1-79217号公報

(b) 特開平 7-4734 号公報

に記載の方法が用いられる。

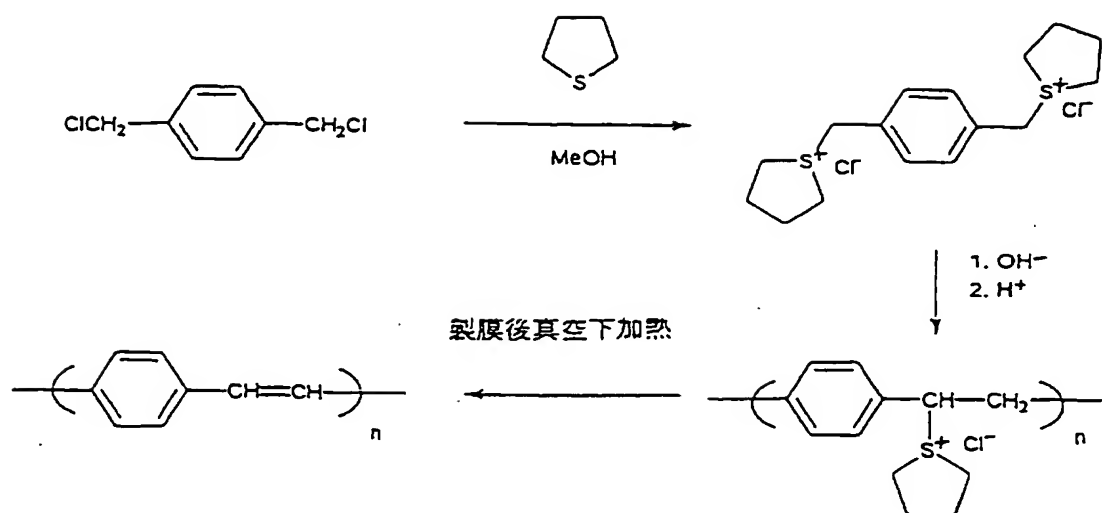
- 5 本発明で用いられるポリアリーレンビニレンポリマーは溶媒可溶のものと不溶のものの二つの種類に分けられる。溶媒可溶のものは合成、精製した後、可溶な有機溶媒に溶かし、溶液を、例えば、スピンコート法により、基質上に薄膜を製膜する。溶媒不溶のものは、相当する溶媒可溶な中間体ポリマーの溶液を用い、スピンコートなどの製膜方法により薄膜を作成してから、真空下、加熱脱離することにより共役ポリマーへ変換する方法が用いられる。

- 10 本発明で用いられるポリアリーレンビニレンポリマーの一例として、化 7 に示されるポリフェニレンビニレンポリマー（以下 P P V と略す）が用いられた。このような P P V は、例えば、下記に示した Wessling の合成方法により、1、4-ビスクロロメチルベンゼンとテトラヒドロチオフェンとの反応により得られるビススルフォニウム塩を水とメタノールの混合溶媒系中でアルカリと反応させることにより、メタノールに可溶な中間体ポリマーを得ることができる。その中間体
- 15 ポリマーのメタノール溶液をスピンコートにより、透明な I T O ガラス基板に製膜し、さらに中間体ポリマーがコートされた基板を真空下、数時間加熱（通常は 250℃以上）することにより、基板上に下記式で示される無置換のポリフェニレンビニレンの薄膜を作成することができる。



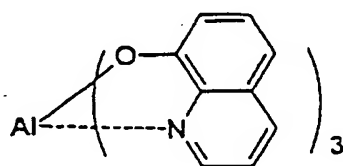
(式中、n は 2 以上の整数である。)

Yesslingの合成方法



(式中、 n は2以上の整数である。)

- 図3中、4は有機N型蛍光性材料の薄膜であり、イオン化ポテンシャルおよび電子親和力は上記P型有機蛍光材料であるポリアリーレンビニレンポリマー薄膜のそれぞれとの関係は、式1～式3を満足する材料が用いられ、上記P型材料が
- 5 P PVの場合、下記式(Ⅱ)に示されるトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、「Alq3」と略す)を用いた)が好ましく用いられる。このような蛍光色素薄膜は、真空蒸着のような周知の成膜方法により作成することができる。

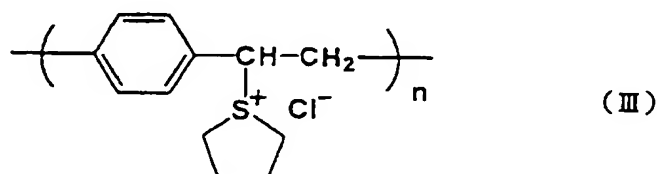


(Ⅱ)

以下、本発明の実施例を示す。

実施例1：ポリフェニレンビニレンおよびAlq3を用いる有機PN接合発
光ダイオードの作製

前記に示されたWesslingの合成方法により合成した下記式(Ⅲ)



(式中、nは2以上の整数である。)

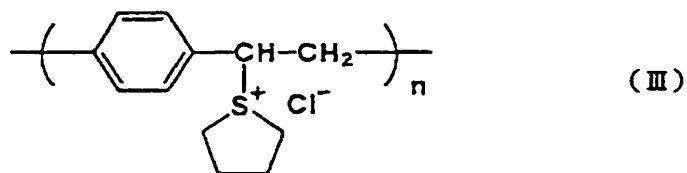
- 5 に示す中間体ポリマー80mgをメタノール10mlに溶かし、良く洗浄されたガラス基板(25mm×75mm、厚み1.1mm)の上に2000rpm、100秒の条件でスピンコートし、続いて、 10^{-5} torrの真空下、280℃において4時間加熱処理により、ITOの上に膜厚45nmのポリフェニレンビニレン(PPV)の薄膜を作成した。続いて、 $4-8 \times 10^{-6}$ torrの真空下で、
- 10 抵抗加熱法により3-7Å/秒のスピードで、Alq3を40nm蒸着した。さらに 10^{-6} torrの真空下、抵抗加熱により、マグネシウム(3%)とアルミニウム(97%)の合金を5Å/秒のスピードで、2mm×2mmのマスクを通してAlq3薄膜上に蒸着し、2mm×2mmの大きさと150nmの厚さを有するマグネシウムとアルミニウム合金の電極を得、それによって発光ダイオード
- 15 を作成した。室温、空気中で、この発光ダイオードのITO側にプラス、金属電極側にマイナスの直流電場をかけて、素子のITOガラス基板面からのダイオード発光をトプコン社製色彩輝度系BM-7型を用いて観測したところ、電圧8V、電流密度23mA/cm²においては、輝度100Cd/m²のCIE1931色輝度座標、x=0.38, y=0.57の緑黄色の発光であった。発光効率は、
- 20 0.17lm/Wであった。また、この発光ダイオードの発光ピーク波長は545nmで、最高発光輝度は、2000Cd/m²であった。図4にこの素子の電

流－電圧曲線、発光輝度－電流曲線および発光スペクトルを示す。また、図5の5aにも、後述比較のために発光スペクトルを示す。このダイオードの発光スペクトルと後述するPPV単独の有機EL素子の発光およびAlq3単独発光のスペクトルとの比較の結果、本発明のダイオードからPPVおよびAlq3両方が5 発光していることがわかった。

Alq3の蒸着膜のイオン化ポテンシャルを理研計器製AC-1型装置を用いて測定した結果5.7 eVであった。吸収端から計算したバンドギャップの値2.7 eVと上記のイオン化ポテンシャルとの差から電子親和力は3.0 eVと計算された。同様にしてPPVについては、イオン化ポテンシャルは5.1 eV、バンドギャップは2.5 eV、電子親和力は2.6 eVであった。10

実施例2：ポリフェニレンビニレンおよびAlq3を用いる有機PN接合発光ダイオードの作製

前記に示されたWesslingの合成方法により合成した下記式(Ⅲ)



(式中、nは2以上の整数である。)

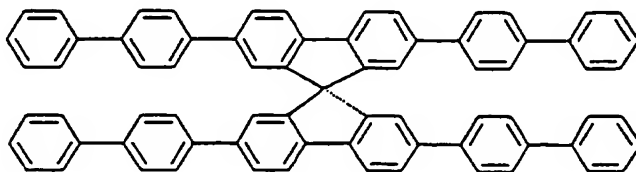
15 に示す中間体ポリマー80mgをメタノール10mlに溶かし、良く洗浄されたガラス基板(25mm×75mm、厚み1.1mm)の上に2000rpm、100秒の条件でスピンコートし、続いて、 10^{-5} torrの真空下、280℃において4時間加熱処理により、ITOの上に膜厚30nmのポリフェニレンビニレン(PPV)の薄膜を作製した。続いて、 $4-8 \times 10^{-6}$ torrの真空下で、20 抵抗加熱法により3-7Å/秒のスピードで、Alq3を30nm蒸着した。さらに 10^{-6} torrの真空下、抵抗加熱により、マグネシウム(3%)とアルミ

ニウム（97％）の合金を5 Å／秒のスピードで、2 mm×2 mmのマスクを通してAlq3薄膜上に蒸着し、2 mm×2 mmの大きさと150 nmの厚さを有するマグネシウムとアルミニウム合金の電極を得、それによって発光ダイオードを作成した。室温、空气中で、この発光ダイオードのITO側にプラス、金属電極側にマイナスの直流電場をかけて、素子のITOガラス基板面からのダイオード発光をトプコン社製色彩輝度系BM-7型を用いて観測したところ、電圧5 V、電流密度4.0 mA/cm²においては、輝度238 Cd/m²のCIE1931色輝度座標、x=0.38, y=0.59の緑黄色の発光であった。発光効率は、0.37 lm/Wであった。また、この発光ダイオードの発光ピーク波長は545 nmで、最高発光輝度は、2600 Cd/m²であった。図4にこの素子の電流-電圧曲線、発光輝度-電流曲線および発光スペクトルを示す。また、図5の5aにも、後述比較のために発光スペクトルを示す。このダイオードの発光スペクトルと後述するAlq3およびPPVの単独の発光スペクトルとの比較の結果、本発明のダイオードからPPVおよびAlq3両方が発光していることがわかった。

Alq3の蒸着膜のイオン化ポテンシャルを理研計器製AC-1型装置を用いて測定した結果5.7 eVであった。上記のイオン化ポテンシャルと吸収端から計算したAlq3蒸着膜のバンドギャップの値2.7 eVとの差から電子親和力は3.0 eVと計算された。同様にしてPPVについては、イオン化ポテンシャルは5.1 eV、バンドギャップは2.5 eV、電子親和力は2.6 eVであった。

実施例3：スピロビフルオレンおよびAlq3を用いる有機PN接合発光ダイオードの作製

下記式(IV)

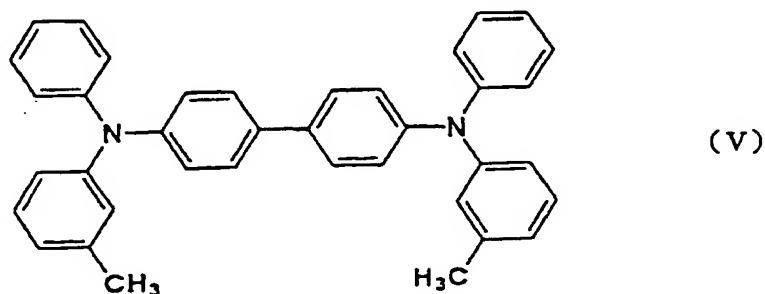


(IV)

- に示す有機P型蛍光性スピロビフルオレン化合物を 10^{-6} torrの真空下、抵抗加熱により $3-7 \text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着スピードで、厚さ 100 nm の透明電極として用いるITOが付与された良く洗浄したガラス基板($25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$)の上に付着させた。次に、上記と同様にして、厚さ 20 nm のスピロ薄
- 5 膜上に有機N型蛍光性材料であるAlq3を付着させた。さらに、 10^{-6} torrの真空下、抵抗加熱により、マグネシウム(3%)とアルミニウム(97%)の合金を $5 \text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着スピードで、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のマスクを通して蒸着させ、Alq3薄膜上に $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の大きさと 135 nm の厚さを有するマグネシウムとアルミニウム合金の電極を設け、それによって発光ダイオードを作成した。
- 10 16 V の直流電場をかけたところ、 $900 \text{ Cd}/\text{m}^2$ を越える緑色の発光が得られた。発光効率は $42 \text{ Cd}/\text{m}^2$ において約 $0.15 \text{ lm}/\text{W}$ であった。また、この発光ダイオードの発光ピーク波長は約 510 nm であった。

比較例1：Alq3の単独発光スペクトルの測定

- 良く洗浄されたITOガラス基板上に 5×10^{-5} torrの真空下で、抵抗加
- 15 熱法により $3-7 \text{ \AA}/\text{秒}$ のスピードで、下記式(V)



- に示す正孔輸送材TPDを 60 nm 、ついでに、化9に示すAlq3を 50 nm 蒸着し積層し、更に 6×10^{-6} torrの真空下、抵抗加熱により、アルミニウムを $5 \text{ \AA}/\text{秒}$ のスピードで、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のマスクを通して、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のアルミニウム電極を 150 nm 蒸着した。室温、空气中で、このEL素子のITO側にプラス、金属電極側にマイナスの直流電場をかけて、素子のITOガラス基板面からの発光を観測し、その発光スペクトルを測定した。図5の5cに発
- 20

光スペクトルを示す。

比較例 2 : P P V の単独発光スペクトルの測定

上記化 8 に示された合成方法により合成した化 10 に示す中間体ポリマー 80 mg をメタノール 10 ml に溶かし、良く洗浄されたガラス基板 (25 mm x 75 mm、厚み 1.1 mm) の上に 2000 rpm、100 秒の条件でスピコートし、続いて、 10^{-5} torr の真空下、280℃において 4 時間加熱処理により、ITO の上に膜厚 45 nm のポリフェニレンビニレン (PPV) の薄膜を作成した。続いて、 $4-8 \times 10^{-6}$ torr の真空下、抵抗加熱により、アルミニウムを 5 Å/秒のスピードで、2 mm x 2 mm のマスクを通して、2 mm x 2 mm のアルミニウム電極を 150 nm 蒸着した。室温、空気中で、この EL 素子の ITO 側にプラス、金属電極側にマイナスの直流電場をかけて、素子の ITO ガラス基板面からの発光スペクトルを測定した。図 5 の 5 b にその発光スペクトルを示す。

産業上の利用可能性

- 15 本発明によれば、有機 P 型蛍光性半導体材料および有機 N 型半導体材料を適切に選択することにより、有機 PN 接合を作成し、これを用いることにより、高輝度ならびに高効率な有機発光ダイオードが得られる。

請 求 の 範 囲

1. 陽極、有機PN接合および陰極の順に積層され、陽極と陰極との間に電
場をかけて電流を流すことにより、有機PN接合が発光する有機発光ダイオード
であって、前記有機PN接合は、共に蛍光を有する有機P型蛍光性半導体薄膜お
よび有機N型蛍光性半導体薄膜からなり、前記有機P型蛍光性半導体薄膜の一方
5 の表面は陽極と、他方の表面は有機N型蛍光性半導体薄膜とそれぞれ接しており、
前記有機N型蛍光性半導体薄膜の一方の表面は陰極と、他方の表面は有機P型蛍
光性半導体薄膜とそれぞれ接することを特徴とする有機発光ダイオード。

2. 陽極、有機PN接合および陰極の順に積層され、陽極と陰極との間に電
10 場をかけて電流を流すことにより、有機PN接合が発光する有機発光ダイオード
であって、前記有機PN接合は、有機P型蛍光性半導体薄膜および有機N型蛍光
性半導体薄膜からなり、前記有機P型蛍光性半導体薄膜の一方の表面は陽極と、
他方の表面は有機N型蛍光性半導体薄膜とそれぞれ接しており、前記有機N型蛍
光性半導体薄膜の一方の表面は陰極と、他方の表面は有機P型蛍光性半導体薄膜
15 とそれぞれ接しており、前記有機P型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値をX1、
前記有機N型蛍光性半導体の電子親和力の絶対値をX2、前記有機P型蛍光性半
導体のイオン化ポテンシャルの絶対値をIP1、前記有機N型蛍光性半導体のイ
オン化ポテンシャルの絶対値をIP2としたときに、下記の式1～式3に記載さ
れた条件をすべて満足することを特徴とする有機発光ダイオード。

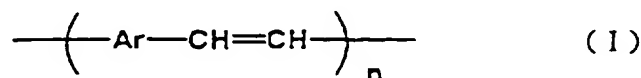
20 式1: $X1 \leq X2$

式2: $IP1 \leq IP2$

式3: $-0.2 \text{ eV} \leq (IP2 - IP1) - (X2 - X1) \leq 0.2 \text{ eV}$

3. バンドギャップが1 eVから3.5 eVまでの有機P型および有機N型
蛍光性半導体からなる請求項1または2記載の有機発光ダイオード。

25 4. 有機P型蛍光性半導体が式(I)



(式中、Arは置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基または置換もしくは未置換の2価のヘテロ環基であり、これらの芳香族炭化水素基およびヘテロ環基は縮合環であっても良く、nは1以上の整数である)

で示されるポリアリーレンビニレンからなる請求項1～3のいずれか1項記載の
5 有機発光ダイオード。

5. ポリアリーレンビニレンがポリフェニレンビニレンである請求項4記載の有機発光ダイオード。

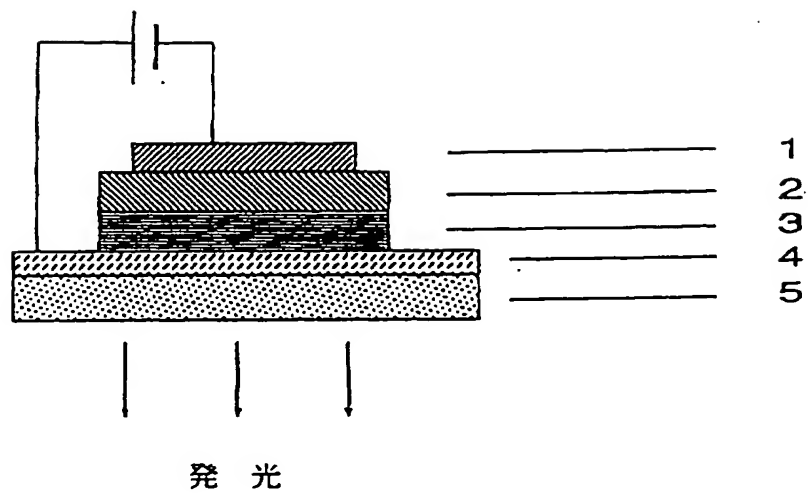
6. 40～160mg/ml、好ましくは70～90mg/mlのポリフェニレンビニレン前駆体溶液を、1000～3000rpm、好ましくは1800
10 ～2200rpmで、かつ30～200秒間、好ましくは80～120秒間という条件下、よく洗浄したITO基板上にスピンコートし、次いで 10^{-4} ～ 10^{-6} の真空下、200～350℃、好ましくは260～300℃の温度で、0.5～10時間、好ましくは2～6時間加熱処理を施し、ポリフェニレンビニレンの薄膜を形成することにより、ポリフェニレンビニレン前駆体溶液から有機P型ポリ
15 フェニレンビニレン蛍光性薄膜を製造する、請求項1～5のいずれか1項記載の有機発光ダイオード。

7. 有機N型蛍光性半導体がトリス(8-キノリノール)アルミニウムからなる請求項1～6のいずれか1項記載の有機発光ダイオード。

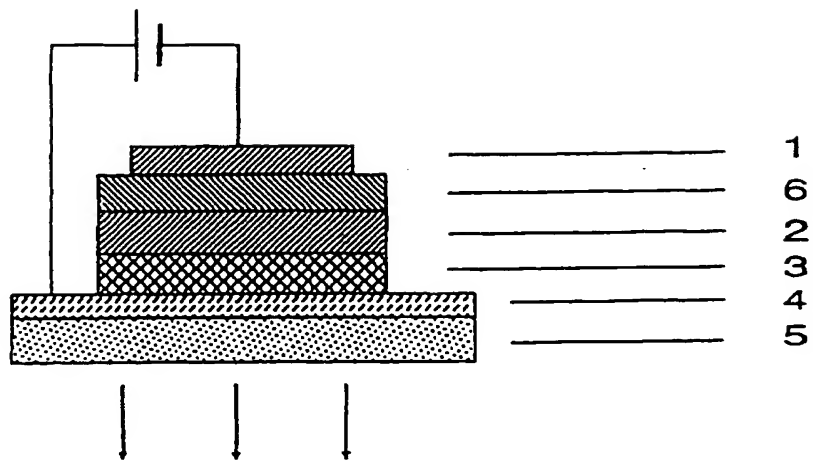
8. 有機PN接合はその厚みが1nmから1000nmまでのいずれかの値
20 の薄膜である請求項1～7のいずれか1項記載の有機発光ダイオード。

9. 陽極材料として、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、イリジウム、もしくはこれらの合金、あるいは酸化錫、ITO、ヨウ化銅、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリフェニレンスルフィドまたはポリアニリンのうちいずれか1つまたはそれらの積層したものを、陰極材料として、銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、インジウム、クロム、リチウムまたはこれらの合金のうちいずれか1つを使用する請求項1～8のいずれか1項記載の有機発光ダイオード。
25

図 1



2



発 光

図 3

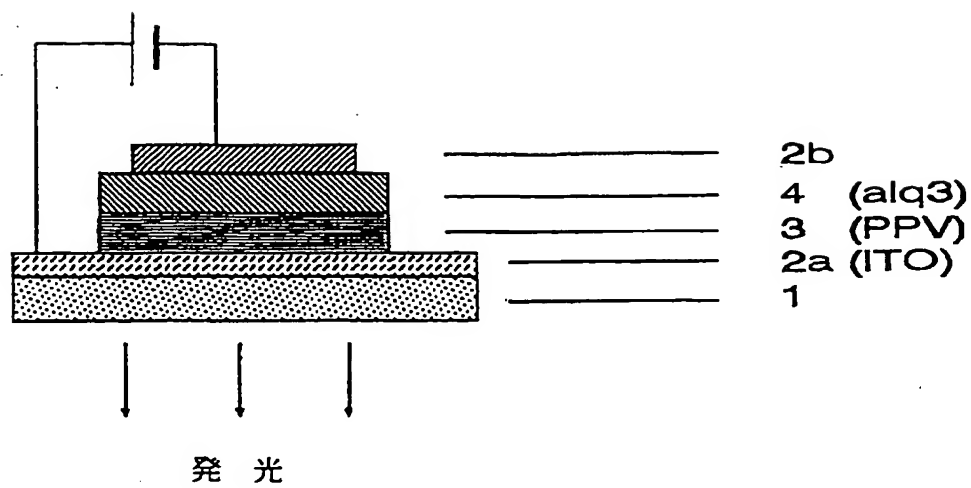


図 4

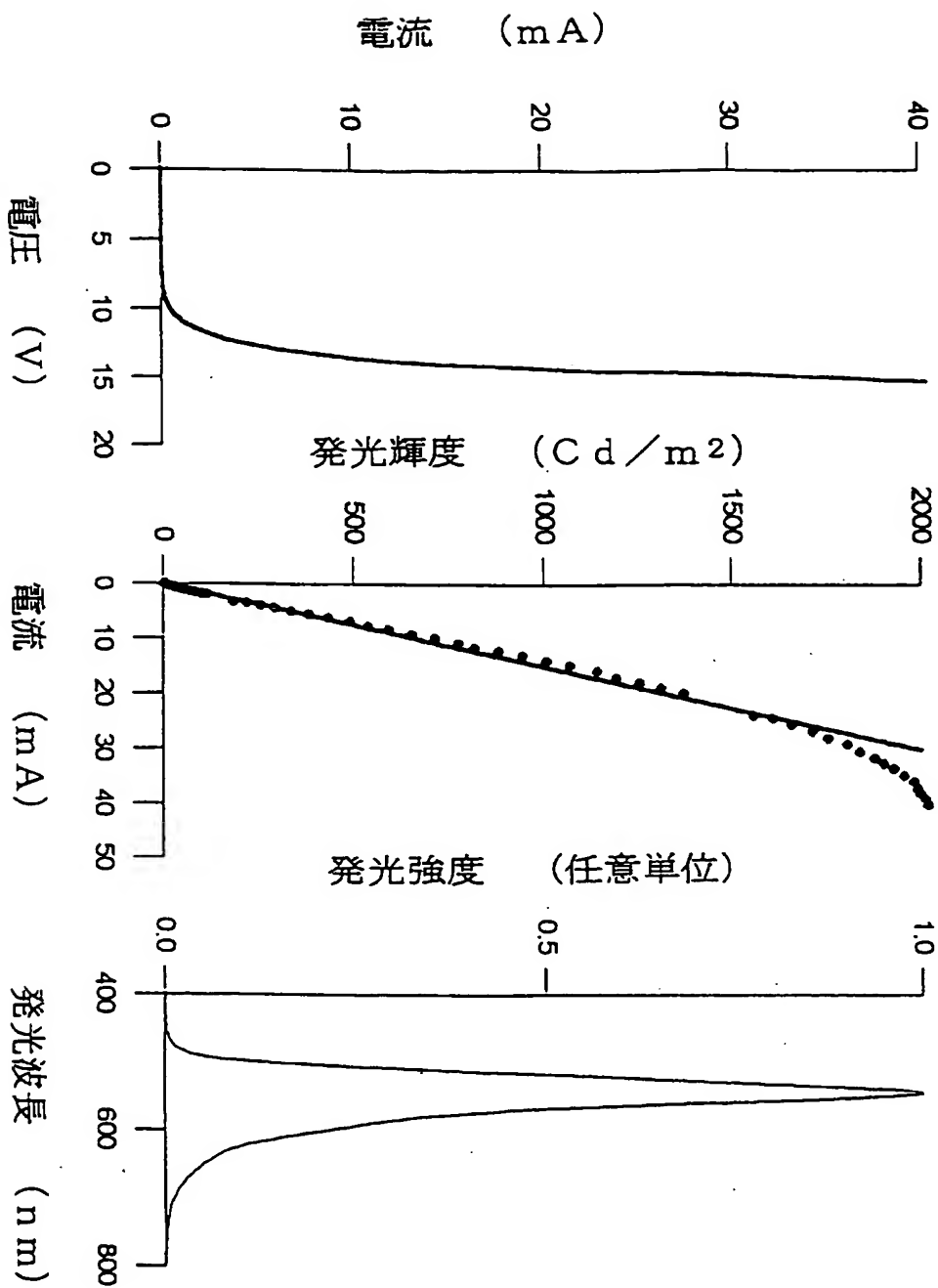


図 5

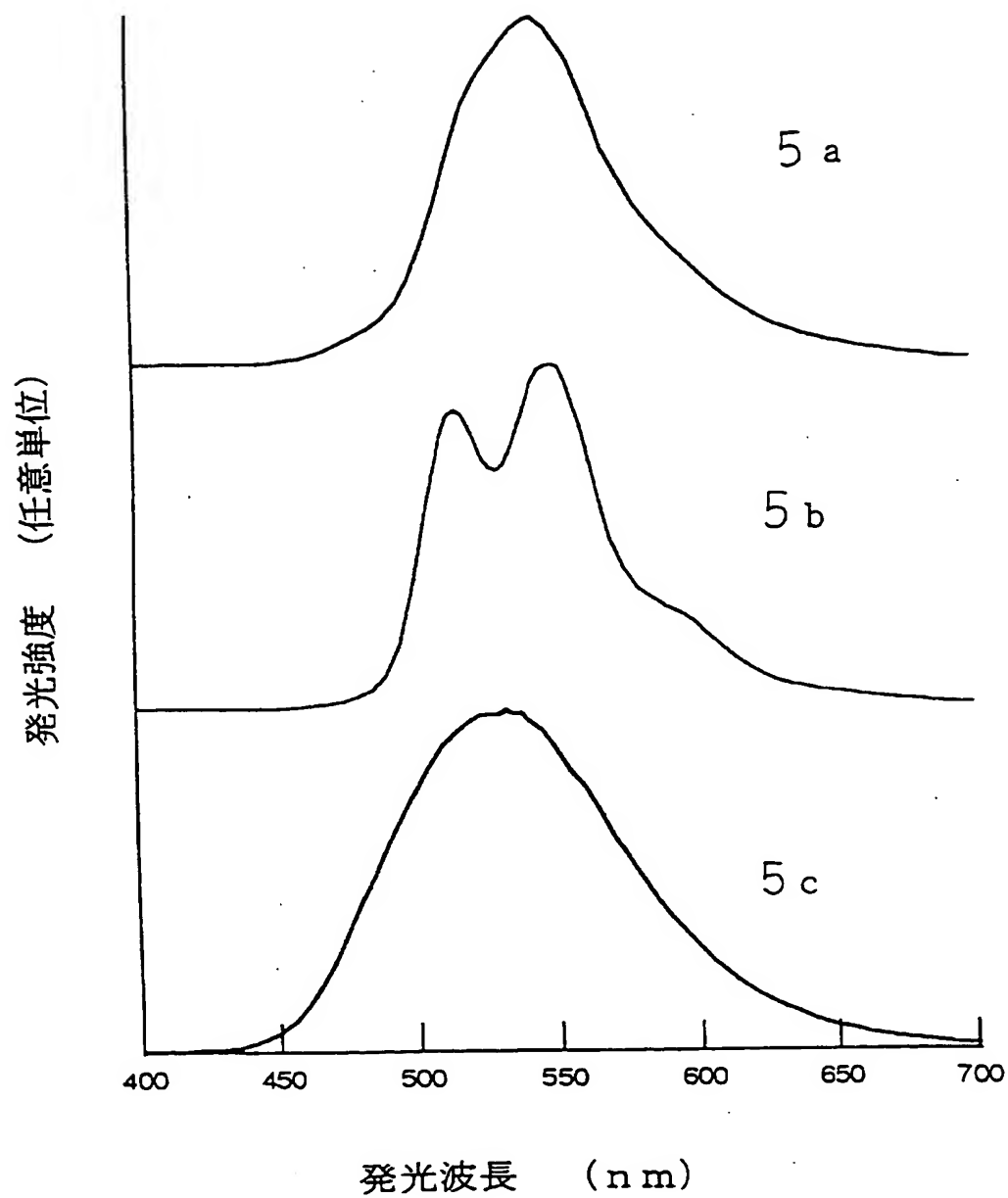
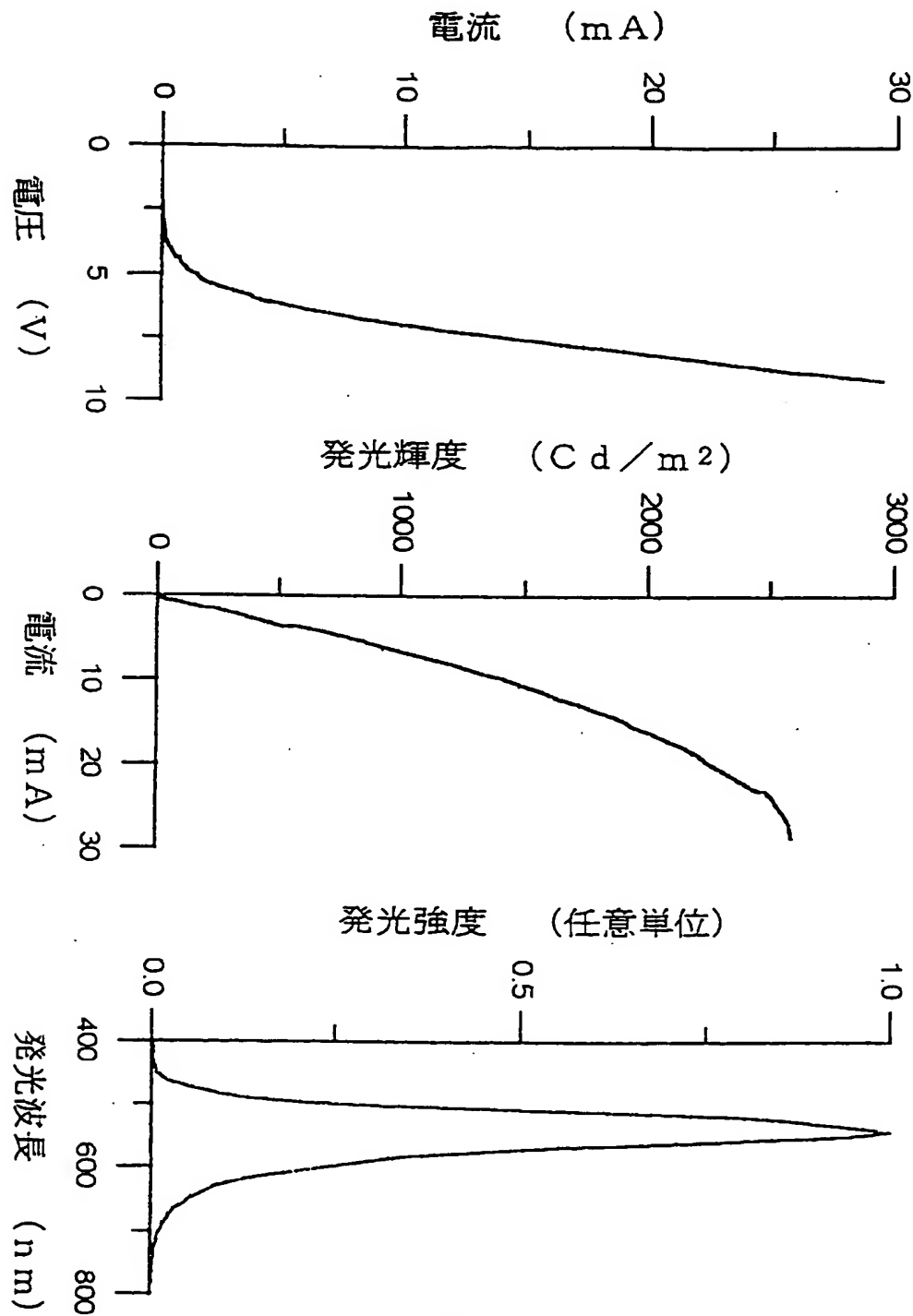


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-230583, A (Toshiba Corp.), October 14, 1991 (14. 10. 91) & EP, 390551, A2	1 - 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
September 7, 1995 (07. 09. 95)Date of mailing of the international search report
September 26, 1995 (26. 09. 95)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. H01L33/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. H01L33/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-230583, A (株式会社 東芝), 14. 10月. 1991 (14. 10. 91) & EP, 390551, A2	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 09. 95	26. 09. 95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 M 7 5 1 4
	関 和 久 印	
	電話番号 03-3581-1101 内線	3464